

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 8 月 1 2 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年特許願第 2 2 8 7 8 2 号

出 願 人

Applicant (s):

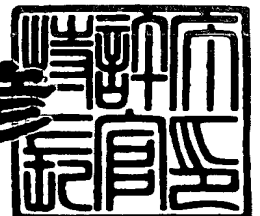
住友化学工業株式会社



2 0 0 0 年 6 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 4 6 6 3 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99246SC

【提出日】 平成11年 8月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 05/18

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 野殿 光紀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 黒田 竜磨

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 北山 威夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092266

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 崇生

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100097386

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 室之園 和人

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 2 番 7 号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層発泡体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層のポリオレフィン発泡層と、少なくとも 1 層のポリオレフィン非発泡層と、少なくとも 1 層のバリア性樹脂層とを備えた積層発泡体の製造方法であって、

前記ポリオレフィン発泡層構成材料を押し出す、シリンダーに発泡剤を供給する発泡剤供給装置を備えた少なくとも 1 基の第 1 押出機と、前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を押し出す少なくとも 1 基の第 2 押出機と、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を共押出して多層ポリオレフィン発泡シートを製造する少なくとも 1 基の押出ダイスと、前記多層ポリオレフィン発泡シートにバリア性樹脂フィルムを供給するバリア性樹脂フィルム供給装置とを配設した製造装置を使用し、

前記第 1 押出機において、ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料を溶融し、溶融された前記ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料と前記発泡剤供給装置より供給される発泡剤とを混合して前記ポリオレフィン発泡層構成材料とする溶融混練工程、前記第 2 押出機において、前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融する溶融工程、前記押出ダイスにおいて前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融状態で大気圧下に共押出しして前記ポリオレフィン発泡層構成材料を発泡させて多層ポリオレフィン発泡シートとする共押出工程、及び前記多層ポリオレフィン発泡シートに前記バリア性樹脂フィルム供給装置から供給されるバリア性樹脂フィルムを圧着してバリア性樹脂層を形成する積層工程を有することを特徴とする積層発泡体の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 押出機、前記第 2 押出機がそれぞれ 1 基であり、前記押出ダイスがサーキュラーダイスであり、前記共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を筒状にて共押出しして多層ポリオレフィン発泡シートとするものであり、前記筒状の前記多層ポリオレフィン発泡シートを 2 箇所にて長さ方向に切開して 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートとする切開工程を備え、前記積層工程は、前記 2 枚の多層ポリオレ

フィン発泡シートの上に前記バリア性樹脂フィルムを供給し、前記バリア性樹脂フィルムに両面を前記 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートを圧着してバリア性樹脂層を形成するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の積層発泡体の製造方法。

【請求項 3】 前記第 1 押出機、前記第 2 押出機がそれぞれ 1 基であり、前記押出ダイスが 1 基のフラットダイスであり、前記フラットダイスは、2 個の平行な押出開口部を有し、前記共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ前記押出開口部に供給して共押出しし、2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートとするものであり、前記積層工程は、前記バリア性樹脂フィルムを前記 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートの間に供給し、圧着してバリア性樹脂層を形成するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の積層発泡体の製造方法。

【請求項 4】 前記第 1 押出機、前記第 2 押出機がそれぞれ 1 基であり、前記押出ダイスが 1 個の平行な押出開口部を有する 2 基のフラットダイスであり、前記共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ 2 基のフラットダイスに供給して共押出しし、2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートとするものであり、前記積層工程は、前記バリア性樹脂フィルムを前記 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートの間に供給し、圧着してバリア性樹脂層を形成するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の積層発泡体の製造方法。

【請求項 5】 前記第 1 押出機、前記第 2 押出機がそれぞれ 2 基であり、前記押出ダイスも 2 基であり、フラットダイス、サーキュラーダイスから選択され、前記第 1 押出機、前記第 2 押出機、及び前記押出ダイスが 1 基ずつにて多層ポリオレフィン発泡シート製造装置が形成されており、

前記共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ 1 組の多層ポリオレフィン発泡シート製造装置に供給して共押出しし、2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートとするものであり、前記積層工程は、前記バリア性樹脂フィルムを前記 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートの間に供給し、圧着してバリア性樹脂層を形成するものであることを特

徴とする請求項 1 に記載の積層発泡体の製造方法。

【請求項 6】 さらに前記多層ポリオレフィン発泡シート又は前記積層発泡体を減圧室を通過させて発泡層の発泡倍率を高める減圧工程を有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の積層発泡体の製造方法。

【請求項 7】 前記積層工程、前記減圧工程の少なくとも一方の前に、さらに前記多層ポリオレフィン発泡シート又は前記積層発泡体を予熱する予熱工程が設けられている請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の積層発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガスバリア性樹脂層を有する積層発泡体の製造方法に関するものであり、具体的には食品容器等のガスバリア性、断熱性、軽量性等が要求される容器もしくは当該容器を製造するに適した積層発泡シートの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来のガスバリア性樹脂層を有する発泡シートの製造方法としては、以下の技術が公知である。

【 0 0 0 3 】

- (1) 発泡体シートとバリア性樹脂層とを接着剤を使用してラミネートする方法。
- (2) 発泡体シート形成材料とバリア性樹脂層形成材料を、それぞれ別個の押出機を使用し、1 個の押出ダイスにより共押出する方法。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記 (1) の技術によれば、接着剤を使用してラミネートするには、ポリオレフィン発泡シートを製造する工程以外に接着剤塗布層工程を含む接着工程が別途必要であり、製造コストが高くなると共に、接着剤に含まれる有機溶剤が製品中に残留し、食品容器とした場合に、食品中に溶出するという問題が回避できない。

【 0 0 0 5 】

上記（２）の技術によれば、接着工程が不要となり、有機溶剤の残留等の問題も回避されるが、他の層との共押出により形成されるために、バリア性樹脂層のみの厚みの調整が困難であり、そのためバリア性樹脂層の厚みの変動が大きく、得られた積層発泡体を真空成形して食品容器等を製作するとバリア性樹脂層の極端に薄い部分ないしはバリア性樹脂層が破壊されて存在しない部分が発生し、食品保存において品質の劣化が発生する場合が有る。

【 0 0 0 6 】

また、共押出技術によると、バリア性樹脂層までもが発泡し、バリア性が十分に発揮されない場合も発生する。

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、発泡体層とバリア性樹脂層を有し、真空成形した際に、バリア性樹脂層が極端に薄くなり、或いは破壊されることがなく、かつ工程的にも簡便であって製造コストの低減が可能な積層発泡体の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも１層のポリオレフィン発泡層と、少なくとも１層のポリオレフィン非発泡層と、少なくとも１層のバリア性樹脂層とを備えた積層発泡体の製造方法であって、

前記ポリオレフィン発泡層構成材料を押し出す、シリンダーに発泡剤を供給する発泡剤供給装置を備えた少なくとも１基の第１押出機と、前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を押し出す少なくとも１基の第２押出機と、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を共押出して多層ポリオレフィン発泡シートを製造する少なくとも１基の押出ダイスと、前記多層ポリオレフィン発泡シートにバリア性樹脂フィルムを供給するバリア性樹脂フィルム供給装置とを配設した製造装置を使用し、

前記第１押出機において、ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料を溶融し、溶融された前記ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料と前記発泡剤供給装置より供給さ

れる発泡剤とを混合して前記ポリオレフィン発泡層構成材料とする溶融混練工程、前記第 2 押出機において、前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融する溶融工程、前記押出ダイスにおいて前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融状態で大気圧下に共押出しして前記ポリオレフィン発泡層構成材料を発泡させて多層ポリオレフィン発泡シートとする共押出工程、及び前記多層ポリオレフィン発泡シートに前記バリア性樹脂フィルム供給装置から供給されるバリア性樹脂フィルムを圧着してバリア性樹脂層を形成する積層工程を有することを特徴とする。

【0009】

上記の構成により、発泡体層とバリア性樹脂層を有し、真空成形した際に、バリア性樹脂層が極端に薄くなり、或いは破壊されることがなく、かつ工程的にも簡便であって製造コストの低減が可能な積層発泡体の製造方法を提供することができる。バリア性樹脂層としては、別途独自に製造したバリア性樹脂フィルムを使用するために、その厚み並びに厚み精度を調整したものを使用することができる結果、積層発泡体におけるバリア性樹脂層の少なくとも 25 cm^2 の範囲内の測定における厚み分布 $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ を $1.0 \sim 1.2$ の範囲に、また厚み T を $10 \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ に調節することができる。また別途接着工程を設ける必要がなく、工程的にも簡便である。なお、 T_{max} 、 T_{min} は、測定した厚みの最大値と最小値を示す。 25 cm^2 以上の広い測定範囲にて $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ が $1.0 \sim 1.2$ の範囲であることは、より均一性が高く、好ましい。

【0010】

本発明における積層発泡体は、もっとも簡単な構成の場合、非発泡層／発泡層／バリア性樹脂層の 3 層構造であり、好ましくは、非発泡層／発泡層／バリア性樹脂層／発泡層／非発泡層の 5 層構造である。さらに多層構造になるように積層してもよい。

【0011】

上記の製造方法の好適な実施態様としては、以下のものが例示される。

【0012】

(1) 前記第 1 押出機、前記第 2 押出機がそれぞれ 1 基であり、前記押出ダイス

がサーキュラーダイスであり、前記共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を筒状にて共押出しして多層ポリオレフィン発泡シートとするものであり、前記筒状の前記多層ポリオレフィン発泡シートを2箇所にて長さ方向に切開して2枚の多層ポリオレフィン発泡シートとする切開工程を備え、前記積層工程は、前記2枚の多層ポリオレフィン発泡シートの間に前記バリア性樹脂フィルムを供給しつつ前記バリア性樹脂フィルムの両面に前記2枚の多層ポリオレフィン発泡シートを圧着してバリア性樹脂層を形成するものであることを特徴とする積層発泡体の製造方法。

【0013】

この方法によれば、例えば非発泡層／発泡層／非発泡層／バリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層という構成を有する積層発泡体を簡便に製造することができる。

【0014】

(2) 前記第1押出機、前記第2押出機がそれぞれ1基であり、前記押出ダイスが1基のフラットダイスであり、前記フラットダイスは、2個の平行な押出開口部を有し、前記共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ前記押出開口部に供給して共押出しし、2枚の多層ポリオレフィン発泡シートとするものであり、前記積層工程は、前記バリア性樹脂フィルムを前記2枚の多層ポリオレフィン発泡シートの間に供給し、圧着してバリア性樹脂層を形成するものであることを特徴とする積層発泡体の製造方法。

【0015】

(3) 前記第1押出機、前記第2押出機がそれぞれ1基であり、前記押出ダイスが1個の平行な押出開口部を有する2基のフラットダイスであり、前記共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ2基のフラットダイスに供給して共押出しし、2枚の多層ポリオレフィン発泡シートとするものであり、前記積層工程は、前記バリア性樹脂フィルムを前記2枚の多層ポリオレフィン発泡シートの間に供給し、圧着してバリア性樹脂層を形成するものであることを特徴とする積層発泡体の製造方法。

【 0 0 1 6 】

上記の 2 種の方法によれば、例えば非発泡層／発泡層／バリア性樹脂層／発泡層／非発泡層という構成を有する積層発泡体を簡便に製造することができる。

【 0 0 1 7 】

(4) 前記第 1 押出機、前記第 2 押出機がそれぞれ 2 基であり、前記押出ダイスも 2 基であり、フラットダイス、サーキュラーダイスから選択され、前記第 1 押出機、前記第 2 押出機、及び前記押出ダイスが 1 基ずつにて多層ポリオレフィン発泡シート製造装置が形成されており、

前記共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ 1 組の多層ポリオレフィン発泡シート製造装置に供給して共押出しし、2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートとするものであり、前記積層工程は、前記バリア性樹脂フィルムを前記 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シートの間に供給し、圧着してバリア性樹脂層を形成するものであることを特徴とする積層発泡体の製造方法。

【 0 0 1 8 】

この方法は、押出機の使用数が多いという問題はあるが、目的に応じた多様な積層発泡体を得られる。

【 0 0 1 9 】

上述の製造方法においては、さらに前記多層ポリオレフィン発泡シート又は前記積層発泡体を減圧室を通過させて発泡層の発泡倍率を高める減圧工程を有することが好ましく、発泡層の発泡倍率を高く調節することが容易に行えるという利点がある。

【 0 0 2 0 】

前記積層工程、前記減圧工程の少なくとも一方の前に、さらに前記多層ポリオレフィン発泡シート又は前記積層発泡体を予熱する予熱工程が設けられていることも、発泡倍率の調整、層間接着強度の確保に有効であり、好ましい態様である。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図 1 は本発明の積層発泡体の製造に好適な製造装置の例を示したものであり、発泡体層にポリプロピレンを使用し、発泡層の両面に非発泡層を有する多層ポリオレフィン発泡シートをチューブ状（筒状）に製造し、これを長さ方向に連続的に切開し、その間にバリア性樹脂層形成シートを供給して重畳、圧着することにより、バリア性樹脂層を有する積層発泡体を得るものである。この方法により得られた積層発泡体は、非発泡層／発泡層／非発泡層／バリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層の 7 層構造を有する。

【 0 0 2 2 】

図 1 の製造装置 1 は、ポリプロピレン発泡シート層を押し出す第 1 押出機 3、非発泡層を押し出す第 2 押出機 5、押出ダイス 7、マンドレル 9、カッター 3 0、ローラー 3 2、バリア性樹脂フィルム原反 3 4、及び巻き取りロール 1 1 を備えている。

【 0 0 2 3 】

第 1 押出機 3 には、発泡剤である炭酸ガスを供給するポンプ 6 が設けられている。ホッパーから第 1 押出機 3 のシリンダー内に投入されたポリプロピレン樹脂は、スクリュューにより押出ダイス 7 方向に送られつつ溶融される。炭酸ガスは十分に樹脂の溶融がされた時点で溶融樹脂に供給され、さらに均一に分散されて押出ダイス 7 に送り込まれる。第 1 押出機に公知のベント型押出機を使用し、ベント孔から炭酸ガスを加圧供給する構成は、特に押出機の改良が必要なく、好適な態様である。

【 0 0 2 4 】

非発泡層を構成するポリオレフィン樹脂は第 2 押出機 5 により溶融されて押出ダイス 7（以下、単にダイという場合もある。）に送り込まれる。押出ダイス 7 は、内部構造が多層シート形成に適した構造であれば、特にその種類は限定されず、T ダイ、コートハンガーダイ等のフラットダイス、ストレート型ダイ、クロスヘッドダイ等のサーキュラーダイス例示される。

【 0 0 2 5 】

押出ダイス 7 からチューブ状で送り出された多層発泡シートは、マンドレル 9

により所定の直径のチューブ 1 5 に成形されることが好適である。マンドレルの使用により、幅が広く、厚みの薄い発泡シート層が容易に製造可能である。

【 0 0 2 6 】

マンドレル 9 は、押出成形された多層ポリオレフィン発泡シートを、押出方向に対して直角方向に拡大する作用を有するものであり、拡大率は 1. 5 ~ 4. 5 倍であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

多層ポリオレフィン発泡シートの製造に際しては、共押出工程後に、共押出された多層ポリオレフィン発泡シートを拡大装置により押出方向に対して直角方向に拡大する拡大工程が設けられていることが好適である。

【 0 0 2 8 】

拡大工程により、単なる押出のみでは製造が困難な厚みの薄いシートを容易に製造することができる。また押出後に拡大するため、小口径の押出機を使用して幅の広いシートを製造することが可能である。

【 0 0 2 9 】

押出ダイスとして T ダイス等のフラットダイスを使用する場合、拡大装置としては、クリップテンター、ピンテンター等のテンターを使用することが好ましい態様である。

【 0 0 3 0 】

多層ポリオレフィン発泡シートの製造においては、前記共押出工程は、押出ダイスより押し出される樹脂量を Q 、ダイスリップ口径を W としたとき、

$$1.0 \geq Q/W \geq 0.3$$

を満たす条件で行われることが好適であり、さらに好ましくは、 Q/W は 0. 5 以上である。

【 0 0 3 1 】

Q/W が 0. 3 未満の場合は、気泡の粗大化やスジ状の外観不良が発生し、1. 0 を超えると設備費用が高くなるという問題が生じる。

【 0 0 3 2 】

マンドレル 9 を通過した両表面に非発泡層が形成された多層ポリプロピレン発

泡シート 15 は、カッター 30 にて切開され、ローラー 32 にて平坦な 2 枚のシートとされる。2 枚の多層ポリプロピレン発泡シート 15 の間には、バリア性樹脂フィルム原反 34 が配設され、巻き戻されたバリア性樹脂フィルム 36 は、2 枚の多層ポリプロピレン発泡シート 15 の間に送り込まれ、引取ローラー 11 にて圧着されて（積層工程）積層発泡シートが形成される。バリア性樹脂フィルム 36 を、2 枚の多層ポリプロピレン発泡シート 15 と積層する前に積層面を加熱する予熱工程を設けることは、好適な態様である。

【0033】

図 2 は、図 1 に示した製造装置に使用した、本発明の実施に好適なサーキュラーダイスの断面形状を示した図である。

【0034】

この例において使用したダイは、サーキュラーダイである。ダイ 7 には、発泡層を形成する樹脂の流路 23 a、23 b と、非発泡層を形成する樹脂の流路 24、24 a、24 b、24 c、24 d が形成されている。

【0035】

ダイ 7 の樹脂流路方向の源流側端部には第 1 押出機 3 のヘッド 21 が接続され、源流側側部には第 2 押出機 5 のヘッド 22 が接続されている。ヘッド 21 から供給された発泡層を形成する溶融樹脂は、まず流路 23 a に入り、ダイ出口方向に送られる。その途中でパス P を通過して分岐され、流路 23 b に送られる。

【0036】

一方、非発泡層を形成する溶融樹脂は第 2 押出機 5 のヘッド 22 から供給され、流路 24 にて 24 a、24 b に分割され、発泡層の両面を被覆するように流路 23 b の両面に接着するように供給され、25 a において複層化される。流路 24 a、24 b に供給される溶融樹脂は、パス P に類似した分割流路（図示せず）を通して、流路 23 a の発泡層の両面を被覆するように 24 c、24 d に供給され、25 b において複層化される。

【0037】

25 a、25 b において 3 層構造の円筒状となった溶融樹脂は、ダイ出口 26 から押し出される。この大気圧への開放により、発泡層構成樹脂中の炭酸ガスが

膨張し、気泡が形成されて発泡層が形成される。

【 0 0 3 8 】

なお、発泡層構成材料と非発泡層構成材料は、押出ダイス 7 内で積層されて押し出されるが、積層後の押出ダイス 7 内の滞留時間は 0. 1 ～ 2 0 秒が好適であり、0. 5 ～ 1 5 秒であることがより好ましい。

【 0 0 3 9 】

図 3 は、第 1 押出機 3、第 2 押出機 5 がそれぞれ 1 基であり、押出ダイス 7 が 1 基のフラットダイスであり、前記フラットダイスには、2 個の平行な押出開口部 7 a, 7 b が設けられている。非発泡層構成材料は、発泡層構成材料の両面に供給されるようにパス P が形成されている。この装置を使用すると、共押出工程においては、ポリオレフィン発泡層構成材料とポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ前記押出開口部に供給して共押出しすることによって、非発泡層／発泡層の 2 層構造の 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シート 1 5 が形成され、積層工程においては、バリア性樹脂フィルム 3 6 を前記 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シート 1 5 の間に供給して、好ましくは非発泡層を外側側となるように圧着することによって、積層発泡体が製造される。

【 0 0 4 0 】

図 4 に示した例は、製造装置は、第 1 押出機 3、第 2 押出機 5 がそれぞれ 1 基であり、押出ダイス 7 が 1 個の平行な押出開口部を有する 2 基のフラットダイスである。共押出工程は、ポリオレフィン発泡層構成材料とポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ 2 基のフラットダイスに分割供給して共押出しし、非発泡層が外側に形成された非発泡層／発泡層の 2 層構造を有する 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シート 1 5 とするものであり、積層工程において、前記バリア性樹脂フィルム 3 6 を前記 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シート 1 5 の間に供給して圧着することによって製造される。

【 0 0 4 1 】

図 5 に記載の製造装置は、第 1 押出機 3、第 2 押出機 5 がそれぞれ 2 基であり、前記押出ダイス 7 も 2 基であり、フラットダイス、サーキュラーダイスから選択されるものであり、第 1 押出機、第 2 押出機、及び前記押出ダイスが 1 基ずつ

にて多層ポリオレフィン発泡シート製造装置が形成されいる。

【 0 0 4 2 】

共押出工程は、ポリオレフィン発泡層構成材料とポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ 1 組の多層ポリオレフィン発泡シート製造装置に供給して共押出しし、2 枚の多層ポリオレフィン発泡シート 1 5 とするものであり、積層工程は、バリア性樹脂フィルム 3 6 を前記 2 枚の多層ポリオレフィン発泡シート 1 5 の間に供給して圧着し、バリア性樹脂層を形成するものである。

【 0 0 4 3 】

本発明に使用する原料について説明する。

発泡体層を構成するポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテンなどの単独重合体又はこれらの二種以上のモノマーを使用した共重合体、さらにはこれらのモノマーの少なくとも 1 種と他のモノマーとの共重合体があげられる。共重合体の例としては、エチレン- α -オレフィン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体などが例示される。

【 0 0 4 4 】

ポリエチレン (PE) ないしはエチレンと他のモノマーの共重合体、即ちエチレン系樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-ヘキセン-1 共重合体、エチレン-オクテン-1 共重合体等のエチレン- α -オレフィン共重合体；エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの、一種以上のビニルモノマーから誘導される繰り返し単位とエチレンから誘導される繰り返し単位とからなるエチレン系共重合体、及びそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

プロピレン- α -オレフィン共重合体としては、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体などのプロピレン系重合体及びそれらの混合物が挙げられる。プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の α -オレフィ

ンとしては、例えばエチレン、ブテンー 1、オクテンー 1 等の炭素数 2、4 ~ 10 の α -オレフィンが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

上記に例示されたポリオレフィンのなかでも、発泡体の均一性が高く、本発明の多層ポリオレフィン発泡シートとして真空成形性が特に優れたものが得られることから、(a) 長鎖分岐ポリプロピレン (PP)、(b) 第 1 段階で固有粘度が 5 dl / g 以上の結晶性 PP を合成し、第 2 段階で固有粘度が 3 dl / g 未満の結晶性 PP を連続的に合成し、第 1 段階の PP が 0. 0 5 ~ 2 5 wt % で、全体として固有粘度が 3 dl / g 未満、 M_w / M_n が 1 0 未満のポリプロピレン等が好適な原料として例示できる。上記 (a) の市販品としてはポリプロピレン P F - 8 1 4 (モンテル社製) があるが、上記 (b) も好適に使用可能である。

【 0 0 4 7 】

発泡層を形成するために使用する発泡剤は、水、炭酸ガス等の不活性物質であることが好適である。特に発泡層構成樹脂としてポリプロピレンを使用する場合は、炭酸ガスの使用が好適である。このような発泡剤の使用により、積層発泡体中の炭素数 3 ~ 4 の有機化合物の残留濃度を容易に 1 0 0 p p m 以下にすることが可能である。

【 0 0 4 8 】

非発泡層を構成するポリオレフィン系樹脂は、長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂であり、より好ましくは前記長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂は、分岐度指数 [A] が $0. 2 0 \leq [A] \leq 0. 9 8$ を充たすものであることが、特に外観、真空成形性等の優れた積層発泡体を得られ、好適である。

【 0 0 4 9 】

長鎖分岐ポリオレフィン系接着性樹脂の分岐度指数 [A] が上述の範囲を逸脱する場合には溶融粘度の低下が起こり、表面平滑性の高い多層ポリオレフィン発泡シートを形成することが困難となる。

【 0 0 5 0 】

なお、分岐度指数は長鎖分岐の程度を示すものであり、下記の式において定義

される数値である。

分岐度指数 $[A] = [\eta]_{Br} / [\eta]_{Lin}$

ここで、 $[\eta]_{Br}$ は分岐ポリプロピレンの固有粘度であり、 $[\eta]_{Lin}$ は重量平均分子量が実質的に同じである、主としてアイソタクチックの半結晶性直鎖状ポリプロピレンの固有粘度である。

【0 0 5 1】

固有粘度は極限粘度数としても知られており、その最も一般的な意味において、ポリマー分子の溶液粘度を増強する能力の尺度である。固有粘度は溶解されるポリマー分子の大きさと形に依存する。従って、非直鎖状ポリマーを実質的に同じ重量平均分子量の直鎖状ポリマーと比較する時、固有粘度は非直鎖状ポリマー分子のコンフィギュレーションを示す数値である。即ち、上記の固有粘度の比は非直鎖状ポリマーの枝別れ分岐度の尺度を示すものであり、分岐度指数とした。長鎖分岐ポリプロピレンないし長鎖分岐ポリオレフィン系接着性樹脂の固有粘度の測定方法は、エリオット等 [J.App.Poly.Sci., 14, 2947-2693 (1970)] が記載されている。固有粘度は、テトラリン又はオルトジクロロベンゼンに溶解し、135℃等の温度にて測定可能である。

【0 0 5 2】

非発泡層を形成する長鎖分岐ポリプロピレンとしては、上述のモンテル社製品が市販品として入手可能であり、好適に使用できる。非発泡層の厚さは、表面の平滑性、即ち外観が良好であれば特に限定されるものではないが、1 μm 以上であり、より好ましくは10 μm 以上、さらに好ましくは50 μm 以上であることが好適であることが好適である。厚みの上限値は、多層ポリオレフィン発泡シート全体の厚み、用途等に応じて適宜設定される。厚過ぎると発泡層の特性が十分発揮されなくなる。

【0 0 5 3】

ここに非発泡層とは、発泡倍率が1.0倍以上1.5倍以下、好ましくは1.0～1.1倍の層であり、発泡層とは発泡倍率が1.5倍を超え、好ましくは2.5～40倍の層である。発泡倍率が2.5倍未満であれば発泡体としての特性、具体的には軽量性、断熱性等が十分ではなくなり、40倍を超えると製造が困

難になると共に真空成形の際の破泡が抑制できなくなる。発泡倍率は、使用する発泡剤の添加量、発泡体シート成形後の減圧加工等により調整可能である。

【 0 0 5 4 】

また本発明において好適な非発泡層構成材料である長鎖分岐を有するポリオレフィン系接着性樹脂としては、1)不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルから構成されるモノマー群から選ばれる1種以上のモノマーとオレフィンモノマーとの共重合体、2)不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト化した酸変性オレフィン系重合体等が例示される。

【 0 0 5 5 】

前記1)不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルから構成されるモノマー群から選ばれる1種以上のモノマーとオレフィンモノマーとの共重合体の例としては、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体金属架橋物、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー（メタ）アクリル酸メチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体等が例示される。

【 0 0 5 6 】

また、前記2)不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト化した酸変性オレフィン系重合体の例としては、無水マレイン酸グラフト変性エチレン系重合体、無水マレイン酸グラフト変性プロピレン系重合体等が例示される。

【 0 0 5 7 】

上記の発泡層構成樹脂、非発泡層構成樹脂には、公知の添加剤を配合することが好適な態様であり、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、防曇剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、他の高分子化合物などが例示される（「ポリマーの添加剤の分離・分析技術 別冊」（日本科学情報）記載）。これらの添加量は、本発明の作用効果が阻害されない範囲内である。

【0058】

本発明に用いるバリア性樹脂層を形成するために使用するバリア性樹脂フィルムについて説明する。

本発明のガスバリアフィルムに用いられる樹脂は、特に限定されるものではないが、具体例として以下のものがあげられる。

【0059】

ポリビニルアルコールなどのポリビニルエステルケン化物；エチレンービニルアルコール共重合体等のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリヒドロキシ安息香酸等のポリエステル系樹脂；ナイロンー6、ナイロンー6, 6ーメタキシレンジアミンーアジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミド、ジエチレントリアミンーアジピン酸共重合体及びその塩等のポリアミド系樹脂；アラミド系樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリー2ーヒドロキシエチルアクリレート、ポリー2ーヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、エチレンーアクリル酸共重合体およびその塩などのアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のハロゲン含有樹脂；ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリアリレンスルフィド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、ポリアセタール樹脂等のエンジニアリングプラスチック樹脂などである。また、これらの樹脂をグラフト変性、架橋あるいは分子鎖末端を修飾して得られる、いわゆる変性樹脂も使用され得る。

【0060】

本発明に用いるバリア性樹脂フィルムは上述の樹脂ないしはその組成物を溶融状態からフィルム化する方法、溶液を液膜としてこれを乾燥させて製造することができる。

【0061】

樹脂ないしはその組成物を溶融状態からフィルム化する方法としては、Tダイ

成形、インフレーション成形、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形などの通常の成形法において、共押出法、溶融コーティング法、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法等が例示され、限定されるものではない。これらの方法で得たフィルムに、一般的に行われる延伸加工、例えば一軸延伸、ゾーン延伸、フラット逐次延伸、フラット同時二軸延伸、チューブラー同時延伸を施すことも好適な態様である。

【 0 0 6 2 】

樹脂ないしはその組成物を溶剤に溶解し、得られた溶液を液膜としてこれを乾燥させて製造する製法によりフィルムを得るには、水などの媒体を含む樹脂ないしはその組成物を離型フィルムにコーティングして液膜とし、これを乾燥した後に剥離する方法等を使用することができる。

【 0 0 6 3 】

上記のコーティング方法としては、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

【実施例】

(実施例)

発泡層構成材料：第一段階の重合体の固有粘度が 7. 7 d l / g、連続的に継続された第二段階の重合により固有粘度が 1. 9 d l / g のポリプロピレン重合体を合成し、この重合体粉末 1 0 0 重量部に対して、ステアリン酸カルシウム 0. 1 重量部、商品名イルガノックス 1 0 1 0 (チバガイギー社製) 0. 0 5 重量部、商品名スミライザー B H T (住友化学工業社製) 0. 2 重量部を加えて混合し、2 3 0 ℃で溶融混練し、M F R が 1 2 のペレットを得て発泡層構成材料とした。

【 0 0 6 5 】

非発泡層構成材料：モンテル社製の長鎖分岐を有するポリプロピレン (P F 8

1 4) を使用した。

【 0 0 6 6 】

バリア性樹脂層構成材料：クラレ社製エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂（エバル EP-F 1 0 1）を使用した。この材料は、 25 cm^2 の範囲で測定した厚み分布 $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}=1.0$ の条件を満たすフィルム状に加工したものをバリア性樹脂フィルムとして使用した。

【 0 0 6 7 】

（比較例）

発泡層構成材料、非発泡層構成材料は、実施例 1 と同じものを使用した。

バリア性樹脂層構成材料：クラレ社製エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂（エバル EP-F 1 0 1）を使用した。この材料は、厚み分布 $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}=1.3$ の条件を満たすフィルム状に加工したものをバリア性樹脂フィルムとして使用した。

【 0 0 6 8 】

（押出發泡試験）

50 mm Φ 2 軸押出機（3）と 32 mm Φ 単軸押出機（5）に 120 mm Φ サーキュラーダイス（7）を取り付けた装置（図 1 に示した構成）を使用した。発泡層に用いたプロピレン系重合体に対して 1 P H R の核剤（ベイリンガーインゲルハイムケミカルズ社製 ハイドロセロール）をブレンドした原料を押出機（3）のホッパーに投入し、溶融が進んだ位置から炭酸ガス 1 P H R を注入し、原料と炭酸ガスを十分混練溶融しダイス（7）に送り込んだ。上記の発泡層となる溶融混合物と押出機（5）により送り込まれる非発泡層となる溶融樹脂をダイ内で積層後押し、直後に設置されたマンドレル（9）に沿って冷却およびブローアップされる。後にこの円筒状発泡シートにカッターで 2 箇所スリットを入れ、円筒を開いて 2 枚の平板状シートとし、間にバリア層となる基材を貼合し、巻取機（11）にて巻き取った。

【 0 0 6 9 】

（真空成形性評価）

得られた多層ポリオレフィン積層発泡シートを遠赤外ヒーターにて発泡体の表

面温度が 1 3 0 ℃ ～ 1 6 0 ℃ になるように設定し、円柱状の雌型金型を用いて真空成形を行った。

【 0 0 7 0 】

(外観評価)

真空成形品の全表面積に対して、窪み、厚みむら等の外観不良が認められる面積の割合（成形品外観不良面積／成形品全面積）を求めた。この比の値が高いものほど外観が不良であり、値が低いほど外観が良好である。実施例、比較例の結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

	実施例	比較例
多層ポリプロピレン発泡シート厚み	1 mm	1 mm
非発泡層の厚み	7 0 μ m	7 0 μ m
バリア性樹脂層厚み分布	1 . 0	1 . 3
発泡層の発泡倍率	4 倍	4 倍
外観総合評価	0 . 0 1	0 . 5

【図面の簡単な説明】

【図 1】

サーキュラーダイスを使用した、本発明の実施に好適な製造装置の例を示した概略図

【図 2】

サーキュラーダイスの例の断面形状を示した図

【図 3】

本発明の実施に好適な製造装置の別実施形態を示した図

【図 4】

本発明の実施に好適な製造装置の別実施形態を示した図

【図 5】

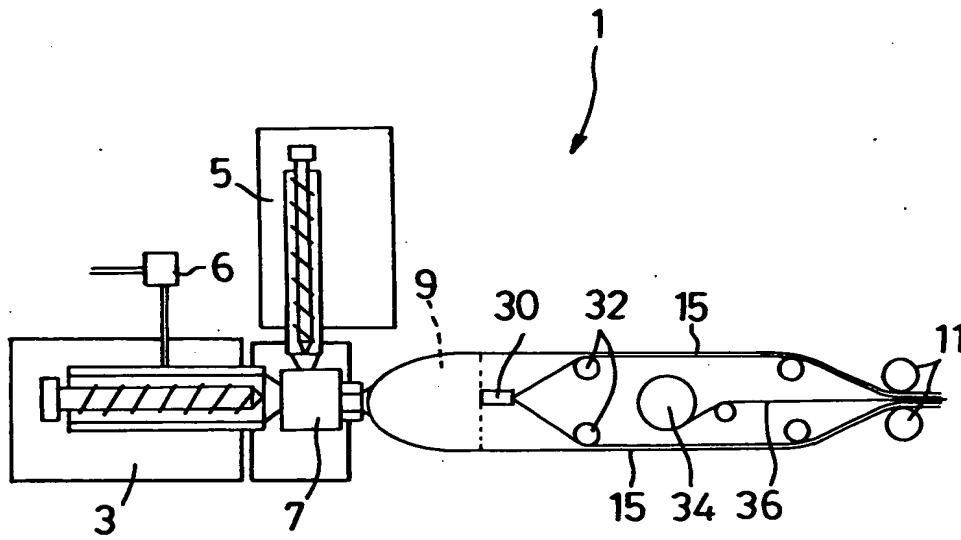
本発明の実施に好適な製造装置の別実施形態を示した図

【符号の説明】

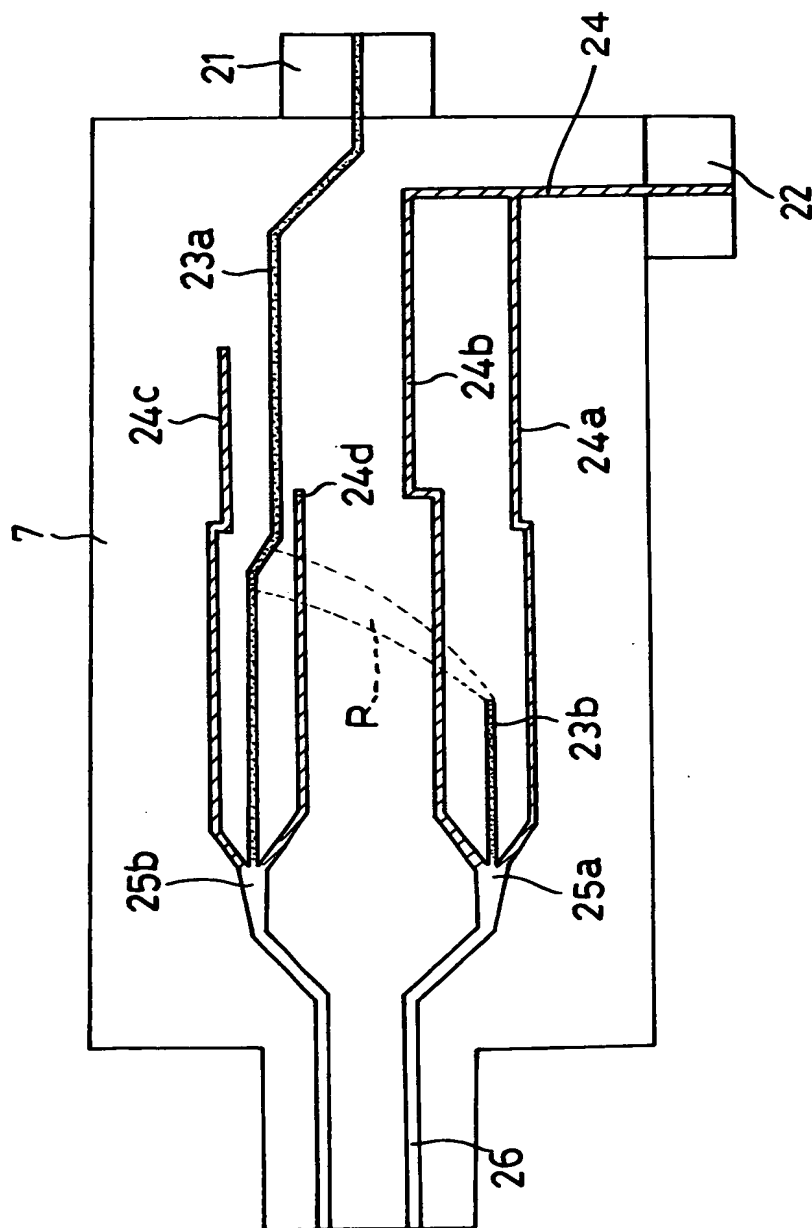
- 3 第 1 押出機
- 5 第 2 押出機
- 6 発泡剤供給装置
- 7 押出ダイス
- 2 3 バリア性樹脂フィルム供給装置

【書類名】 図面

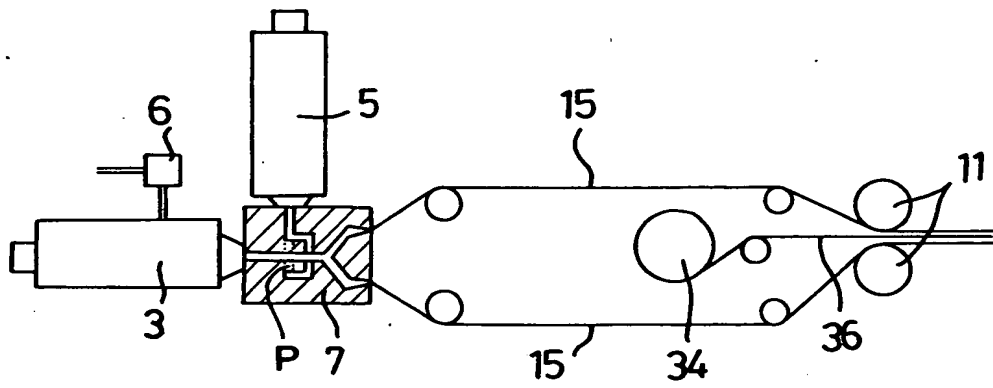
【図 1】



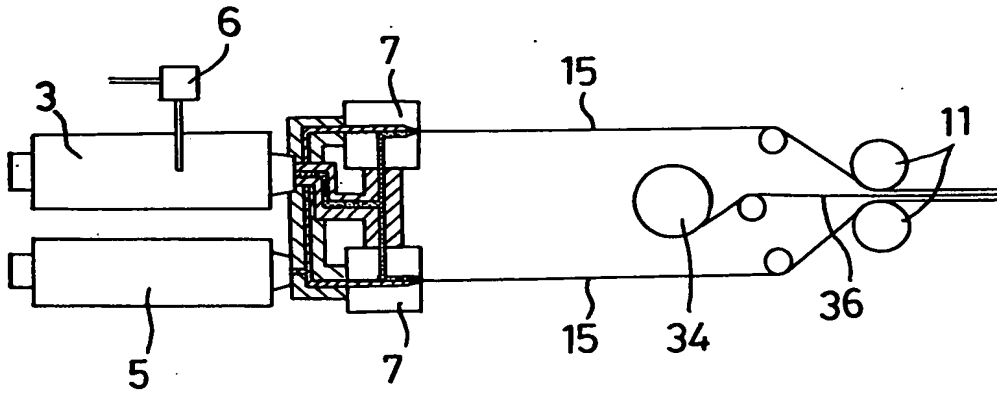
【図 2】



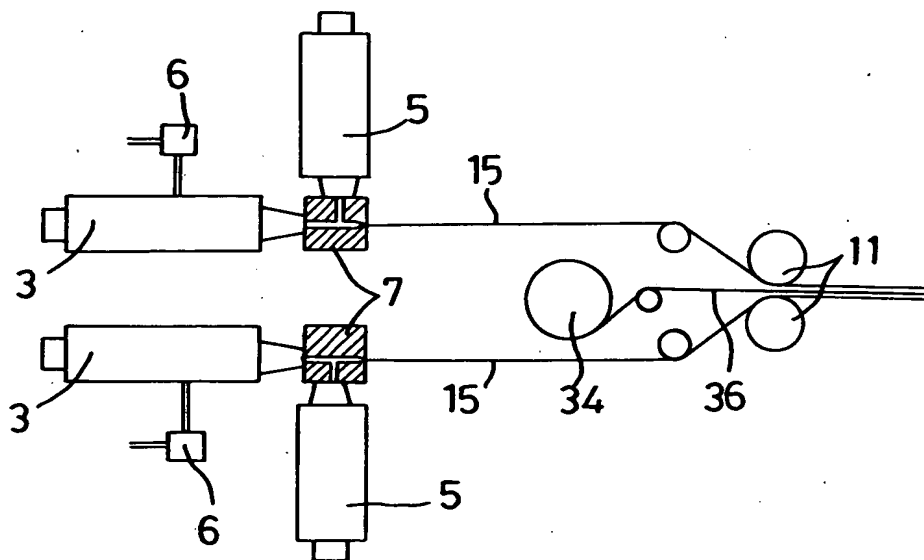
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】発泡体層とバリア性樹脂層を有し、真空成形した際に、バリア性樹脂層が極端に薄くなり、或いは破壊されることがなく、かつ工程的にも簡便であって製造コストの低減が可能な積層発泡体の製造方法を提供すること。

【解決手段】第1押出機3にて、ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料を溶融し、発泡剤供給装置6より供給される発泡剤とを混合してポリオレフィン発泡層構成材料とする溶融混練工程、第2押出機5にて、前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融する溶融工程、押出ダイス7にてポリオレフィン発泡層構成材料とポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融状態で大気圧下に共押出しして多層ポリオレフィン発泡シートとする共押出工程、及び多層ポリオレフィン発泡シートにバリア性樹脂フィルム供給装置23から供給されるバリア性樹脂フィルムを圧着してバリア性樹脂層を形成する積層工程を有する製造方法とする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093].

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社